

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

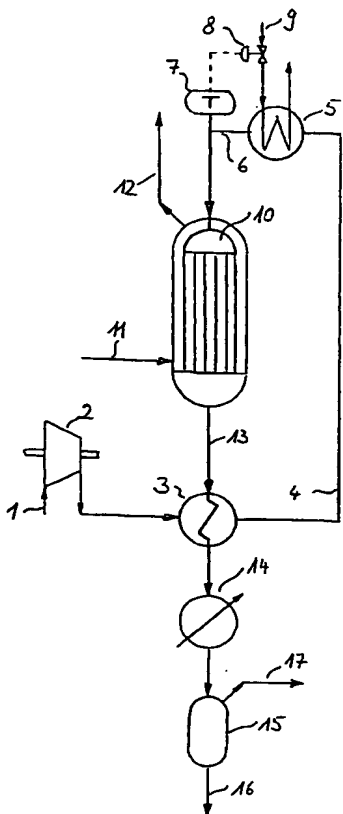
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/17936 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 29/151, B01J 8/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08486
- (22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2000 (31.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 42 736.4 7. September 1999 (07.09.1999) DE
199 48 585.2 8. Oktober 1999 (08.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): KRUPP UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÄHNISCH, Hans-Joachim [DE/DE]; Bömelburgstrasse 10, 44227 Dortmund (DE).
- (74) Anwälte: MEINKE, Julius usw.; Rosa-Luxemburg-Strasse 18, 44141 Dortmund (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, IN, JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND ARRANGEMENT FOR PRODUCING METHANOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR METHANOLHERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for the methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide under pressure. The inventive method comprises at least one synthesis stage that comprises at least one methanol reactor which is filled with catalyst. At least one stage is provided with a compressor when there are several stages. The invention also relates to an arrangement for carrying out said method. The aim of the invention is to overcome the mentioned disadvantages, especially to give the possibility to reduce the heat exchanger surface and/or to increase the yield while particularly taking into account the changing catalyst activity. According to the invention, the gas mixture which is designed for the use in a methanol reactor being filled with catalyst is heated in an additional trimmer heater in at least one synthesis stage just before said gas mixture is added to the methanol reactor. A corresponding arrangement is characterised in that a trimmer heater (5) is provided in at least one synthesis stage for heating the gas mixture that directly impinges upon the methanol reactor (10).

(57) Zusammenfassung: Mit einem Verfahren zur Methanolsynthese aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Druck mit wenigstens einer Synthesestufe, die wenigstens einen katalysatorgefüllten Methanolreaktor enthält, wobei bei mehreren Stufen wenigstens eine Stufe mit einem Verdichter ausgestattet ist und mit einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens, sollen die genannten Nachteile überwunden und insbesondere die Möglichkeit geschaffen werden, Wärmetauscherfläche einzusparen und/oder die Ausbeute unter besondere Berücksichtigung der veränderlichen Katalysatoraktivität erhöht werden. Dies wird verfahrensmässig dadurch erreicht, dass in zumindest einer Synthesestufe das für den Einsatz in einem katalysatorgefüllten Methanolreaktor bestimmte Gasgemisch direkt vor Zugabe in besagten Methanolreaktor in einem zusätzlichen Trimmerhitzer aufgeheizt wird, wobei sich eine entsprechende Anlage dadurch auszeichnet, dass in wenigstens einer Synthesestufe ein Trimmerhitzer (5) zur Erwärmung des den Methanolreaktor (10) unmittelbar beaufschlagenden Gasgemisches vorgesehen ist.

WO 01/17936 A2



Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

"Verfahren und Anlage zur Methanolherstellung"

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Methanolsynthese aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Druck mit wenigstens einer Synthesestufe der im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Gattung sowie auf eine entsprechende Anlage.

Es sind eine Reihe von Anlagen bzw. Verfahren zur katalytischen Methanolsynthese bekannt, wobei für die Fülle der Lösungen hier als Beispiel die DE-21 17 060, DE-25 29 591, DE-32 20 995, DE-35 18 362, US-2 904 575 und die DE-41 00 632 genannt seien.

Aus der WO 97/31707 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Trimmerhitzer vor einem entsprechenden Gas/Gas-Wärmetauscher angeordnet ist, wodurch die Temperaturdifferenz des letzteren verkleinert und somit dessen Fläche vergrößert wird. Eine derartige Flächenvergrößerung soll durch die vorliegende Erfindung verhindert werden. In der WO 97/31707 ist auch eine Technologie beschrieben, bei der der Wärmetauscher in dem Reaktor integriert ist, was zwingend einen zusätzlichen Wärmetauscher notwendig macht, weil die Reaktionsbedingungen sonst instabil sind.

In der DE-40 28 750 der Anmelderin wird ein Ofen (dort 6)

zur Erreichung der notwendigen Reaktionstemperatur am Eintritt des adiabaten Reaktors und als indirekter Aufheizer für einen Aufkocher (dort 11) in der Destillation eingesetzt. Dort wird nur ein kleiner Teil der Reaktionswärme des Reaktors für die Aufheizung der Reaktionseintrittsgase verwendet. Der Aufkocher dient dort nur dazu, die nachfolgende Destillation anzutreiben.

In der DE-40 04 862 der Anmelderin wird ein zusätzlicher Wärmetauscher beschrieben, der allerdings dort nur als Anfahrwärmetauscher eingesetzt wird, dessen Verwendung jedoch keine Verringerung der übrigen Wärmetauscherflächen zur Folge hat.

Wie in der DE-41 00 632 beschrieben, ist es vorteilhaft, mehrere Synthesestufen mit Reaktoren einzusetzen, deren erzeugtes Methanol auszukondensieren, vom Synthesegas abzuscheiden und nach jedem einzelnen Reaktor als separaten Methanol-Produktstrom abzuziehen. Bei der Abkühlung des die Reaktoren verlassenden Methanol-Synthesegas-Gemisches ist es wirtschaftlich, die abzugebende Wärme wenigstens zum Teil dazu zu nutzen, die Eintrittsströme in die jeweiligen Reaktoren mittels Gas/Gas-Wärmetauschern zuvor aufzuwärmen.

Als nachteilig stellte sich im langjährigen Betrieb jedoch heraus, daß sich das üblicherweise in den Methanolreaktoren

eingesetzte Katalysatormaterial in seiner Aktivität im Laufe der Zeit derart verändert, daß immer höhere Reaktortemperaturen erforderlich werden, um eine optimale Ausbeute zu erreichen und wobei allerdings in den Zonen nach den Gas-eintrittsbereichen der Reaktoren solche höheren Reaktortemperaturen nach einiger Zeit nicht mehr erreichbar sind. Aufgrund des verringerten Reaktionsumsatzes wird sowohl weniger Methanol als auch weniger Dampf produziert, der bei der Kühlung der Methanolreaktoren üblicherweise als Koppelprodukt anfällt.

Aufgabe der Erfindung ist es, die genannten Nachteile zu überwinden und insbesondere die Möglichkeit zu schaffen, Wärmetauscherfläche einzusparen und/oder die Ausbeute unter besonderer Berücksichtigung der veränderlichen Katalysatoraktivität zu erhöhen.

Mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Dabei ist vorgesehen, daß in zumindest einer Synthesestufe das für den Einsatz in einem katalysatorgefüllten Methanolreaktor bestimmte Gasgemisch direkt vor Zugabe in besagten Methanolreaktor in einem zusätzlichen Trimmerhitzer aufgeheizt wird.

Ausgestaltungen der Erfindung bestehen u.a. darin, daß

- die Temperatur des für den Einsatz in den katalysatorgefüllten Reaktoren bestimmten Gasgemisches nach seiner Erhitzung durch den zusätzlichen Trimmerhitzer gemessen wird,
- die Wärmezufuhr des zusätzlichen Trimmerhitzers geregelt werden kann, und
- der zusätzliche Trimmerhitzer mit einem Fremdmedium, z.B. Dampf, beheizt wird.

Der Hauptvorteil einer solchen Vorgehensweise liegt darin, daß der Gas/Gas-Wärmetauscher, der den austretenden Strom aus dem Reaktor gegen den eintretenden Strom abkühlt, deutlich kleiner dimensioniert werden kann. Überraschenderweise zeigt sich auch, daß bei nachlassender Katalysatoraktivität durch Nachregelung der Reaktoreintrittstemperatur stets eine optimale Ausbeute erreicht werden kann.

Da ein beispielsweise dampfbeheizter Trimmerhitzer vielfach bessere Wärmeübertragungseigenschaften als ein Gas/Gas-Wärmetauscher besitzt und weil auch die erforderliche Sicherheitsreserve allein dem Trimmerhitzer zugerechnet werden kann, ergibt sich "unter dem Strich" sogar eine Einsparung an Investitionskosten. Außerdem zeigt sich, daß die im Trimmerhitzer über die Katalysatorlebensdauer einzusetzende Dampfmenge kleiner ist als der Verlust an Koppelprodukt für den Fall von Einbußen aufgrund verringerten Reaktionsumsat-

zes. Somit erhöht sich trotz des zusätzlichen Dampfbedarfs unter dem Strich die erzeugte Menge an Dampf. Außerdem zeigt sich, daß sich der Inbetriebnahmezeitraum einer solchen Anlage erheblich verkürzen läßt, wenn Trimmerhitzer als Starterhitzer verwendet werden können.

Die oben angegebene Aufgabe wird mit einer Anlage der gattungsgemäßen Art dadurch gelöst, daß in wenigstens einer Synthesestufe ein Trimmerhitzer zur Erwärmung des den Methanolreaktor unmittelbar beaufschlagenden Gasgemisches vorgesehen ist.

Weitere Ausgestaltungen der Anlage ergeben sich aus den weiteren Anlageansprüchen, wobei die diesen Anlagen zuzuordnenden Vorteile mit den Vorteilen des entsprechenden Verfahrens übereinstimmen.

Weitere Vorteile, Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich aufgrund der nachfolgenden Beschreibung sowie anhand der Zeichnung. Diese zeigt in vereinfachter Darstellung eine von ansonsten mehreren, in der Regel identisch aufgebauten Stufen einer Methanolsyntheseanlage.

Zur Verdichtung des mit 1 bezeichneten Einsatzgases ist ein Verdichter 2 vorgesehen, wobei im weiteren Gasweg ein Gas/Gas-Wärmetauscher 3 zur Vorwärmung des Einsatzgases vorge-

sehen ist. Das so vorgewärmte Gas wird über die Leitung 4 einem Trimmerhitzer 5 zugeführt, der das Einsatzgas 1 auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Zur Messung der Temperatur ist in der Zuführleitung 6 eine Temperaturmeß- und -regeleinrichtung 7 vorgesehen, wobei mittels eines Dampfregelventiles 8 die Dampfzufuhr 9 so geregelt wird, daß stets eine optimale Gaseintrittstemperatur im katalysatorgefüllten Methanolreaktor 10 eingestellt werden kann.

Im katalysatorgefüllten Methanolreaktor 10 reagiert das Einsatzgas unter Wärmeentwicklung. Die Reaktionswärme wird genutzt, um Dampf 12 aus Speisewasser 11 zu erzeugen. Das heiße Produktgas 13 gibt einen Teil seiner Wärmeenergie im Gas/Gas-Wärmetauscher 3 ab. Das im Reaktor erzeugte, gasförmige Methanol wird im Methanolkondensator 14 aus dem Synthesegas auskondensiert, im Kondensatabscheider 15 vom Synthesegas abgetrennt und als Produkt-Methanol 16 abgeführt. Das verbleibende Synthesegas 17 kann in der nachfolgenden Stufe weiterverwendet werden.

In der erfindungsgemäßen Anlage erfolgt die Regelung der Reaktion im Methanolreaktor 10 hauptsächlich über eine in der Figur nicht näher dargestellte Druckregelung für das Kühlmedium (Wasser 11 bzw. Dampf 12), welches die katalysatorgefüllten Rohre umgibt. Sinkt die Katalysatoraktivität, ist es erforderlich, das gesamte Temperaturniveau im Reak-

tor anzuheben, was durch Hochregelung des Druckes des Kühlmediums erfolgt, wodurch die Verdampfungstemperatur des Kühlmediums steigt. Dadurch erhöht sich die Temperatur im Katalysator und die Austrittstemperatur 13 erhöht sich ebenfalls.

Über den Wärmetauscher 3 erhöht sich ebenfalls die Temperatur in der Leitung 4, jedoch noch nicht in dem für das Erreichen optimaler Reaktionsbedingungen erforderlichen Maß. Dies wird durch den Trimmerhitzer 5 erreicht. Erkennbar erfüllt der Trimmerhitzer 5 die wesentliche Aufgabe, den Flächenbedarf des Gas/Gas-Wärmetauschers 3 zu verhindern, zum einen dadurch, daß die Temperaturdifferenz vergrößert wird, zum anderen dadurch, daß auf den üblichen Sicherheitszuschlag verzichtet werden kann, und zwar insbesondere deswegen, weil der Wärmeübergang um einen Faktor sieben im Trimmerhitzer besser ist. Der Zuschlag der Fläche fällt dort daher sehr viel geringer aus, als beim Wärmetauscher, ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung.

Natürlich ist das beschriebene Ausführungsbeispiel der Erfindung noch in vielfacher Hinsicht abzuändern, ohne den Grundgedanken zu verlassen. So kann beispielsweise der Trimmerhitzer ggf. zweistufig ausgebildet sein u. dgl. mehr.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Methanolsynthese aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid unter Druck mit wenigstens einer Synthesestufe, die wenigstens einen katalysatorgefüllten Methanolreaktor enthält, wobei bei mehreren Stufen wenigstens eine Stufe mit einem Verdichter ausgestattet ist und wobei alle Synthesestufen mit eigenem Produktabzug für Methanol und eigenem Gas/Gas-Wärmetauscher zur Übertragung von Wärmeenergie des den Methanolreaktor verlassenden Gasgemisches an das zum Einsatz im Methanolreaktor vorgesehene Gasgemisch ausgestattet sind,
dadurch gekennzeichnet,
daß in zumindest einer Synthesestufe das für den Einsatz in einem katalysatorgefüllten Methanolreaktor bestimmte Gasgemisch direkt vor Zugabe in besagten Methanolreaktor in einem zusätzlichen Trimmerhitzer aufgeheizt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur des für den Einsatz in einem katalysatorgefüllten Methanolreaktor bestimmte Gasgemisch nach seiner Erhitzung durch den Trimmerhitzer gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Wärmezufuhr des Trimmerhitzers geregelt werden kann.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Trimmerhitzer mit einem Fremdmedium, vorzugsweise Dampf, beheizt wird.
5. Anlage zur Methanolsynthese, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Synthesestufe ein Trimmerhitzer (5) zur Erwärmung des den Methanolreaktor (10) unmittelbar beaufschlagenden Gasgemisches vorgesehen ist.
6. Anlage nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Trimmerhitzer (5) in der Zuführleitung (6) eine Temperaturmeß- und -regeleinrichtung (7) nachgeordnet ist.

1/1

